SKRAPLANIE GAZÓW

SZKIC HISTORYCZNY

przez

K. OLSZEWSKIEGO.

(Z tablicami II, III, IV).

Rzecz wniesiona na pos. Wydz. mat.-przyr. dnia 4 maja 1908 r.

Stan badań na polu skraplania gazów przed rokiem 1883.

Już na początku XIX wieku podejmowano niejednokrotnie pracę nad skraplaniem gazów; pomimo, że niektóre z pomiędzy nich doprowadziły prawdopodobnie do wyników dodatnich, nie zwróciły one uwagi ówczesnego świata uczonych i pozostały bez wpływu na dalsze badania w tej dziedzinie.

Dopiero M. Faraday rozpoczął w roku 1823 szereg badań systematycznych nad skropleniem gazów, przyczem posługiwał się metodą równie prostą jak skuteczną, polegającą na wywiązywaniu badanego gazu w zatopionej, kolankowato zgiętej rurce szklanej. Przez oziębienie tak ściśniętego gazu zapomocą mieszaniny oziębiającej udało mu się następujące gazy doprowadzić do stanu ciekłego: chlor, bezwodnik siarkawy, siarkowodór, bezwodnik węglowy, cyan, amoniak, dwutlenek chloru, tlenek dwuazotu i chlorowodór (skroplony już przedtem przez Davyego).

Drugą seryę badań wykonał [1]) Faraday w roku 1845, przy-

[1]) Annalen d. Physik und Chemie, Ergänzungsband II, p. 193, 1848.

czem jako środka ziębiącego używał stałego bezwodnika węglowego, który można było otrzymać w większej ilości przy pomocy przyrządów zbudowanych przez Thiloriera w Paryżu (1834), jakoteż przez Adamsa w Londynie.

Stosując mieszaninę stałego bezwodnika węglowego z eterem (mieszanina Thiloriera), otrzymał on przy użyciu pompy powietrznej temperatury, dochodzące aż do —110°. Poddając badane gazy przy pomocy pompy ciśnieniu, dochodzącemu do 50 atm. i ziębiąc je mieszaniną Thiloriera aż do —110°, zdołał doprowadzić jeszcze sześć innych gazów do stanu ciekłego a siedm gazów nawet do stanu stałego. Ze znanych naówczas gazów następujące nie okazały nawet i w takich warunkach żadnego śladu skroplenia lub zestalenia: wodór, tlen, azot, tlenek azotu, tlenek węgla i metan. Usiłowania innych badaczy jak Natterera (1845), Berthelota (1850), Andrewsa (1861), ażeby skroplić niektóre z tych gazów przy użyciu bardzo wysokich ciśnień (500 do 3600 atm.) przy równoczesnem ziębieniu (Andrews do —110°) nie odniosły również skutku.

Badania Faradaya pozostały długo nieprześcignięte. Znakomity ten badacz zrozumiał całkiem trafnie przyczynę ujemnych wyników, które otrzymał, próbując skroplić wymienione gazy. Faraday przypuszczał, że dla każdego gazu istnieje stan Cagniarda la Tour'a, scharakteryzowany przez pewną temperaturę, ponad którą gaz „prawdopodobnie przez żadne zwiększenie ciśnienia nie da się zamienić w ciecz". Na podstawie badań Thiloriera Faraday oznaczył ów stan Cagniard la Tour'a dla bezwodnika węglowego, podając dlań ciśnienie 73 atm. i temperaturę 32°. Liczby te zgadzają się z krytycznemi datami bezwodnika węglowego, które znalazł Andrews w klasycznej pracy nad punktem krytycznym tego gazu, ogłoszonej w roku 1869.

Dalsze doświadczenia, które wywarły wielki wpływ na rozwój badań nad skropleniem gazów, wykonał L. Cailletet w Paryżu w roku 1877 i 1882 [1]). W swych pierwszych doświadczeniach (1877) Cailletet starał się otrzymać temperaturę dostatecznie nizką do

---

[1]) Doświadczenia nad skropleniem tlenu i wodoru, wykonane równocześnie w roku 1877 przez R. Picteta w Genewie nie przewyższały pod względem użytych środków ziębiących i wysokich ciśnień, doświadczeń Faradaya, Berthelota i Andrewsa, a ponieważ były dokonane z gazami nieczystymi (28) w przyrządach, których urządzenie nie było bez zarzutu, doprowadziły one do wyników błędnych, niepotwierdzonych przez późniejsze badania innych uczonych.

skroplenia tlenu i tlenku węgla przez ekspansyę gazu ściśniętego do 300 atm. w przyrządzie przez niego w tym celu zbudowanym; użycie środków oziębiających odgrywało przytem rolę podrzędną. Doświadczenia te dały wynik dodatni o tyle, że przy nagłej ekspansyi gazów okazywała się mgła, dowodząca chwilowego ich skroplenia. Podobne wyniki (wykazujące niewątpliwie możność skroplenia wymienionych gazów) otrzymał Cailletet także z powietrzem, z azotem i z metanem)[1]; nie zdołał on jednak skroplić tych gazów w stanie statycznym, co pozwoliłoby na pomiar stałych krytycznych jakoteż ich temperatur wrzenia i zestalenia.

Temperatura krytyczna, którą Cailletet podał dla tlenku azotu (między $+ 8^0$ a $— 11^0$) okazała się błędną (17).

Na posiedzeniu Paryskiej Akademii Umiejętności z dnia 31 grudnia 1877 Berthelot wyraził się w następujący sposób o doświadczeniach Cailleteta: „Nie można tak długo stąd wyciągać żadnych dalszych wniosków, póki nie powiedzie się jakiemuś badaczowi kierowanemu doświadczeniami Cailleteta otrzymać cieczy trwałych, które możnaby obserwować przez dłuższy czas w stanie statycznym, co dotychczas nikomu się jeszcze nie udało. Gazy skroplone po raz pierwszy przez Cailleteta w stanie, że się tak wyrażę dynamicznym, tworzą się w oczach obserwatora, odparowują jednak natychmiast".

Przepowiedziane przez Berthelota trwałe skroplenie gazów tak zwanych doskonałych zostało dokonane w Krakowie w roku 1883.

W pierwszych doświadczeniach z wodorem Cailletet otrzymał wyniki ujemne; w następnych wykonanych z tym gazem w tych samych warunkach (ziębienie do $— 29^0$, ekspansya z 280 atm.) zauważył nader delikatną, bardzo krótko trwającą mgłę. Powrócę jeszcze do tego przedmiotu i postaram się wykazać, że skroplenie wodoru w warunkach doświadczenia Cailleteta było niemożliwe. Lekka mgła, którą zauważył Cailletet przy ekspansyi wodoru, mogła pochodzić od małych zanieczyszczeń powietrzem, ponieważ wodór całkiem czysty i wolny od powietrza można otrzymać tylko przy zastosowaniu znacznych środków ostrożności.

W r. 1882 Cailletet powtórzył swoje doświadczenia celem

[1]) C. R. 85 p. 1016, Ann. de Chim. et de Phys. (5). 15. p. 132, C. R. 85. p. 1213, C. R. 85. p. 1270.

skroplenia tlenu, używając ciekłego etylenu jako środka ziębiącego (— 105°). Zagotowanie tlenu podczas ekspansyi wystąpiło tym razem o wiele wyraźniej, lecz i te doświadczenia nie doprowadziły Cailleteta do ostatecznego skroplenia tego gazu, wobec czego zamierzał on użyć w przyszłych doświadczeniach, jako środka ziębiącego, gazu jeszcze trudniej skraplającego się (metanu). Jakkolwiek pomienione doświadczenia nie zostały uwieńczone ostatecznem skropleniem tak zwanych doskonałych gazów, to jednak muszą one być uważane za najważniejsze z pomiędzy wszystkich, które zostały wykonane na tem polu po pracach Faradaya. Ciekły etylen, użyty po raz pierwszy przez Cailleteta, umożliwił trwałe skroplenie składników powietrza w doświadczeniach wykonanych w Krakowie w roku 1883.

Skroplenie gazów w Krakowie.

W poprzedzającym rozdziale podniosłem znaczenie doświadczeń Faradaya i Cailleteta; zanim przejdę do badań wykonanych w Krakowie, uważam za obowiązek omówić w krótkości zasługi J. Natterera. Natterer zajmował się skropleniem i zestaleniem bezwodnika węglowego i tlenku dwuazotu, przyczem udało mu się zapomocą ciekłego tlenku dwuazotu dojść do najniższej na owe czasy temperatury — 115° C. Jego usiłowania, ażeby przez użycie niezwykle wysokich ciśnień (3600 atm.) skroplić tak zwane doskonałe gazy pozostały wprawdzie bez skutku; zato zbudowany przez niego kompressor do otrzymywania większej ilości ciekłego i stałego bezwodnika węglowego był przez długie lata używany z dobrym skutkiem do tego celu w wielu zakładach naukowych.

Pierwsze moje praktyczne wiadomości z zakresu skraplania gazów zawdzięczam staremu kompressorowi Nattererowskiemu, który zastałem w roku 1869 w tutejszem chemicznem laboratoryum uniwersyteckiem jako stypendysta tego zakładu. Po kilku bezskutecznych próbach z przyrządem nieco uszkodzonym udało mi się skroplić w nim bezwodnik węglowy i od tego czasu przygotowywałem regularnie przez kilka lat, jako asystent zakładu, ciekły tudzież stały bezwodnik węglowy, który służył do wykładów prof. Czyrniańskiego. Przy tej sposobności zaznajomiłem się z najważniejszemi doświadczeniami Faradaya a przedewszystkiem

z otrzymywaniem na owe czasy bardzo nizkich temperatur, dochodzących do — 110° C.

Gdy więc w roku 1883 Z. Wróblewski objął w Uniwersytecie Jagiellońskim katedrę fizyki i przywiózł ze sobą przyrząd Cailleteta z Paryża (gdzie w roku 1882 miał sposobność widzieć jego doświadczenia) zaproponowałem mu wspólne badania celem skroplenia tlenu przy zastosowaniu przyrządu Cailleteta, oraz etylenu, wrącego w próżni, jako środka ziębiącego (57) [1]). W ten sposób stało się rzeczą możliwą, że dosyć trudne doświadczenia podjęte w lutym 1883 doprowadziły już po kilku miesiącach (9 kwietnia 1883) do trwałego skroplenia tlenu, dzięki czemu można było oznaczyć jego prężności pary i odpowiadające im temperatury. Wkrótce po skropleniu tlenu nastąpiło skroplenie azotu (2) i tlenku węgla, jakoteż zestalenie alkoholu i dwusiarczku węgla (3).

Wspólne nasze doświadczenia zostały wykonane bardzo skromnymi środkami. Jednym z najważniejszych z używanych przyrządów był kompressor Natterera, który służył do skraplania bezwodnika węglowego i etylenu, stosowanych jako środki ziębiące. W późniejszych doświadczeniach, wykonanych przezemnie i przez Wróblewskiego, już po rozwiązaniu współpracownictwa, odgrywał przyrząd Natterera również ważną rolę, służąc nietylko do skroplenia gazów stosowanych jako środki ziębiące, lecz także do ściskania badanych t. zw. doskonałych gazów. W mojej pracowni używałem przyrządu Natterera aż do roku 1900; od tego czasu zastąpiłem go kompressorem Whitehead'a. Do zbierania etylenu służył gazometr z blachy cynkowej o pojemności 1 m³; do otrzymywania próżni była używana ręczna pompa Bianchiego. Przyrząd do wytwarzania większych ilości ciekłego etylenu pod ciśnieniem atmosferycznem przy użyciu stałego bezwodnika węglowego jako środka oziębiającego, tudzież przyrząd, w którym ciekły etylen wrzał w próżni, sam obmyśliłem i własnoręcznie sporządziłem (57) [2]).

---

[1]) Błędne przedstawienie tej sprawy w pracy zacytowanej pod (3) Ann. Phys. Chem. 20. 248. 1883, jak również Ann. de Chim. et de Phys. 1. 119. 1884. nastąpiło bez mojej wiedzy i zgody.

[2]) Opisałem dlatego szczegółowiej powstanie mego współpracownictwa z Wróblewskim, ponieważ wielu autorów w różnych książkach i rozprawach przedstawiało skroplenie gazów w Krakowie w całkiem fałszywem świetle. Podobną próbę uczyniono także w ostatnich czasach, czem widziałem się zmuszony do spro-

Od października 1883. po zaopatrzeniu tutejszej pracowni chemicznej w potrzebne przyrządy, prowadziliśmy dalsze doświadczenia nad skropleniem gazów niezależnie od siebie, ja w Zakładzie chemicznym, Wróblewski w fizycznym. Ja używałem w moich doświadczeniach daleko większej pompy próżniowej i Nattererowskiego kompressora nowej leżącej konstrukcyi; oba przyrządy były przystosowane do ruchu motorowego.

Prace, które wykonaliśmy w następnych pięciu latach, są zestawione chronologicznie w wykazie podanym na końcu tej rozprawy. Traktują one przeważnie o tych samych tematach, różnią się zaś od siebie głównie tem, że Wróblewski, przynajmniej z początku pracował z mniejszemi ilościami skropłonych gazów, a do oznaczania nizkich temperatur posługiwał się termoelementem (miedź-argentan), przyczem nizkie temperatury musiał obrachowywać przez ekstrapolacyę.

Przyrząd, którego używałem w ciągu moich doświadczeń od początku roku 1884 przedstawia w przekroju Fig. 1 (Tab. II).

Do oznaczenia nizkich temperatur używałem w moich doświadczeniach z rzadkimi wyjątkami termometru wodorowego, który okazał się do tego celu zupełnie odpowiednim tak, że oznaczenia moje temperatur wrzenia i zestalenia gazów tak zw. doskonałych wykonane przed 20 laty w dość trudnych warunkach zostały potwierdzone w najnowszych czasach przez kilku badaczy, przyczem różnice nie przekraczają zwykle 1°. W tym przyrządzie zostały skroplone wszystkie tak zwane doskonale gazy z wyjątkiem wodoru w ilościach kilkunastu cm^3, przyczem oznaczono także ich stałe krytyczne, jakoteż temperatury wrzenia i zestalenia [1]).

Najważniejsze stałe, które zostały otrzymane przy pomocy tego przyrządu (13), (15), (16), (17), (24), znajdują się w zestawionej na końcu tej rozprawy tabelce. Tensam przyrząd służył również przy badaniu widma absorbcyjnego ciekłego tlenu i ciekłego powietrza (23), jako też do skroplenia ozonu, przyczem ciekły tlen był użyty jako środek oziębiający (22). Temperaturę wrzenia ozonu oznaczyłem zapomocą termometru napełnionego dwusiarczkiem węgla.

---

stowania tego mylnego przedstawienia rzeczy w Zeitschrift f. kompr. und fl. Gase (57).

[1]) Azot, tlenek azotu i metan zostały po raz pierwszy otrzymane w stanie stałym, gdyż ogłoszone przez Wróblewskiego (6) zestalenie azotu podczas ekspansyi tego gazu do ciśnienia atmosferycznego nie potwierdziło się później (11).

Silne eksplozye ciekłego ozonu, zdarzające się nawet w bardzo niskiej temperaturze, nieraz bez widocznej przyczyny, nie pozwoliły mi jednak wykonać tych oznaczeń z należytą dokładnością.

Próbowałem także skroplić w tym przyrządzie wodór, przyczem używałem jako środka ziębiącego tlenu wrącego w próżni, jako też ciekłego powietrza (8), (11). W tym celu umieściłem w przyrządzie (Tab. II) zamiast termometru wodorowego *c*, odpowiednio przedłużoną rurkę szklaną przyrządu Cailleteta. Oziębiony do — 198° i ściśnięty do 190 atm. wodór poddawałem nagłej ekspansyi, przyczem pojawiała się gęsta mgła skroplonego wodoru. Podobne doświadczenia, lecz na mniejszą skalę, wykonał równocześnie także Wróblewski, ekspandując nagle wodór ściśnięty do 100 atm. i oziębiony tlenem wrącym pod ciśnieniem atmosferycznem (— 182°) [1]).

A zatem w owym czasie trzech różnych badaczy dokonało próby skroplenia wodoru: Cailletet w r. 1877, Wróblewski i ja w r. 1884. Wszyscy trzej badacze pracowali w różnych warunkach i wszyscy utrzymywali, że przy ekspansyi wodoru widzieli mgłę. Wróblewski nie mógł jednak potwierdzić doświadczeń Cailleteta, a ja Wróblewskiego (8), (11). Zachodzi teraz pytanie, który z tych badaczy otrzymał wodór po raz pierwszy w postaci mgły. Dopóki punkt wrzenia wodoru był nieznany, było rzeczą niemożliwą dać pewną na to odpowiedź, gdy jednak w roku 1898 Dewar skroplił wodór w stanie statycznym i oznaczył jego temperaturę wrzenia na — 252. 5° można było przy pomocy wzoru Laplace'a i Poissona:

$$\frac{T}{T_1} = \left(\frac{p}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}}$$

obliczyć najniższe temperatury, które mógł otrzymać każdy z pomienionych badaczy i skonstatować w ten sposób, w czyich doświadczeniach temperatura wodoru obniżyła się poniżej temperatury wrzenia wodoru. Na podstawie dat podanych przez wymienionych eksperymentatorów obliczyłem te najniższe temperatury i zestawiłem je w następującej tabelce:

---

[1]) Wróblewski oceniał temperaturę wrzenia tlenu ekspandowanego do ciśnienia atmosferycznego na — 186°, lecz późniejsze doświadczenia wykazały, że temperatura ta wynosi okrągło — 182°.

Autor i rok doświadczenia	Ciśnienie początkowe	Temperatura początkowa	Ekspansya do ciśnienia	Obniżenie do temperatury	Różnica z temperaturą wrzenia wodoru
Cailletet w r. 1877 C. R. 85. 1278.	280 atm.	— 29°	1 atm.	— 2·5 5°	27° powyżej
Wróblewski w r. 1884 C. R. 98. 304.	100 atm.	— 182°	1 atm.	— 249°	3·5° powyżej
Olszewski w r. 1884 C. R. 98. 365.	190 atm.	— 198°	1 atm.	— 257°	4·5° poniżej

Z powyższej tabelki można się przekonać, że najniższa temperatura leżała w doświadczeniach Cailleteta o 27°, w doświadczeniach Wróblewskiego o 3. 5° wyżej od temperatury wrzenia wodoru, podczas gdy w warunkach moich doświadczeń temperatura mogła opaść o 4, 5° poniżej jego temperatury wrzenia. Skroplenie wodoru mogło przeto nastąpić tylko w tym ostatnim przypadku.

W ostatnich latach przed śmiercią [1]) Wróblewski zajmował się ściśliwością wodoru. Pozostały manuskrypt przygotował do druku jego ówczesny asystent Dr I. Zakrzewski i ogłosił go w pismach Wiedeńskiej Akademii Umiejętności (25). Wróblewski obliczył w tej pracy zapomocą wzoru van der Waalsa stałe krytyczne wodoru, opierając się na swoich doświadczeniach nad ściśliwością tego gazu. Stałe w ten sposób obliczone okazują zadziwiającą zgodność z krytycznemi datami wodoru oznaczonemi przezemnie na drodze doświadczalnej w roku 1906 (55).

Przy używaniu przyrządu przedstawionego na Tab. II trzeba było wykonywać wszystkie doświadczenia w tej samej rurce szklanej, w której odbywało się skraplanie gazów. Objętości skroplonych gazów były małe i nie przekraczały 12—15 cm³. Pracowanie z tym przyrządem nie było też całkiem bezpieczne, ponieważ szeroka stosunkowo rurka *e*), służąca do skraplania, mogła łatwo eksplodować przy użyciu wysokich ciśnień i rzeczywiście też eksplodowała w jednem doświadczeniu. By zaradzić tym brakom przyrządu, zbudowałem w roku 1890 inny o wiele większy, który różnił się od po-

[1]) Wróblewski zmarł w roku 1888 wskutek wypadku z lampą naftową w pracowni.

przednio opisanego (Tab. II) głównie tem, że rura szklana została zastąpiona cylindrem stalowym wypróbowanym na ciśnienie 200 atm.

Tego przyrządu używano głównie do skraplania większych ilości tlenu, mógł on jednak równie dobrze służyć do skraplania powietrza lub innych gazów t. zw. doskonałych. Ponieważ cylinder, w którym odbywało się skraplanie, miał pojemności 200 cm³, można więc było otrzymać na raz takież same ilości ciekłego tlenu i odpuścić go następnie z cylindra stalowego do otwartego naczynia szklanego. Zresztą przyrząd ten pozwalał otrzymywać w krótkich odstępach czasu kilka porcyj skroplonych gazów, każda po 200 cm³. Można było także powiększyć dowolnie wymiary przyrządu lub zastosować go w połączeniu z dużym kompressorem do skraplania nieprzerwanego.

Profesor Kamerlingh Onnes[1]) w parę lat potem zbudował w swojej kryogenicznej pracowni w Leiden, urządzonej na wielką skalę, przyrząd do ciągłego skraplania wielkich ilości tlenu, polegający na tej samej zasadzie.

Przyrząd zbudowany przezemnie w r. 1900, opisany dokładniej w rozprawach cytowanych pod (20) i (40), jest przedstawiony w przekroju na Tab. III.

Przyrząd ten znalazł wkrótce zastosowanie w szeregu prac wykonanych przez K. Olszewskiego w Zakładzie chemicznym; przez A. Witkowskiego w Zakładzie fizycznym; następnie w pracach wykonanych wspólnie przez K. Olszewskiego i A. Witkowskiego, jak również przez T. Estreichera w tutejszym Zakładzie chemicznym. W niektórych z pomiędzy tych prac badano własności ciekłego tlenu, jak: jego niebieską barwę i widmo absorbcyjne (31), współczynnik załamania ciekłego tlenu i ilościową absorbcyę w nim światła (35), dalej rozpraszanie światła w ciekłym tlenie (36) i ciśnienie nasycenia tlenu (42). W innych pracach używano tlenu skroplonego w tym przyrządzie jako środka oziębiającego, np. w badaniach A. Witkowskiego nad rozszerzalnością i ściśliwością powietrza atmosferycznego (32) i nad termodynamicznemi jego własnościami; w moich pracach nad ciśnieniem krytycznem wodoru (34), nad skropleniem i zestaleniem argonu (37), nad oznaczeniem temperatury krytycznej i temperatury wrzenia wodoru (41), w próbach skroplenia helu, któryto gaz wnet

[1]) Communications from the Laboratory of Physics, Leiden Nr. 14. 1894.

po jego odkryciu przysłał mi w tym celu Sir William Ramsay. Wywnioskowałem na podstawie ostatniej pracy, że hel jest gazem, który najtrudniej będzie można skroplić i że jego punkt wrzenia leżeć będzie poniżej — 264°. Ten wniosek potwierdził się wkrótce, gdy rzekome skroplenie i zestalenie helu przez Dewara w r. 1898 okazało się błędne.

Co się tyczy temperatury wrzenia wodoru (41), to te oznaczenia zostały potwierdzone o tyle, że i Dewar, który miał większe ilości ciekłego wodoru do rozporządzenia, znalazł przy użyciu platynowego termometru oporowego temperaturę wrzenia wodoru, identyczną z moim dawniejszym wynikiem (— 243·5°), a używany przezemnie termometr oporowy badany później w r. 1902 większemi ilościami ciekłego wodoru okazał tę samą zmianę oporu jak w roku 1895 (41). Ta zgodność okazuje, że w moich badaniach w r. 1895 skroplił się wodór w ilości wystarczającej do oziębienia oporowego termometru do temperatury wrzenia wodoru (która, jak wiemy obecnie, wynosi — 252·5°), a różnicę 9° trzeba przypisać tylko nieuniknionej wówczas ekstrapolacyi.

W rozprawach wymienionych pod (38) (39) obliczył Wł. Natanson na podstawie prawa zgodności termodynamicznej prawdopodobną temperaturę krytyczną i temperaturę wrzenia wodoru i wykazał, że stosowana przezemnie metoda ekspansyjna (34) (41) może być uzasadniona prawami termodynamiki.

Metoda zastosowana najprzód przez Faradaya, a polegająca na silnem oziębianiu gazów, znajdujących się pod znacznem ciśnieniem, dała znakomite wyniki; doprowadziła bowiem do skroplenia w stanie statycznym wszystkich gazów z wyjątkiem helu i wodoru. Wodór dał się skroplić jedynie w stanie t. zw. dynamicznym przez ekspansyę z pod wysokiego ciśnienia.

Rok 1895 przyniół wielki postęp w technice skraplania gazów, w szczególności powietrza. Linde w Monachium i Hampson w Londynie zbudowali przyrządy t. zw. przeciwprądowe, które pozwalały skraplać przy pomocy kompressora wielkie ilości powietrza bez użycia innych środków oziębiających prócz zimnej wody. Przyrządy Lindego i Hampsona znalazły wkrótce wstęp do wielu zakładów naukowych i ułatwiły w wysokim stopniu badania w niskich temperaturach, do czego też znacznie przyczyniły się Dewarowskie próżnice (vacuum-vessels) pozwalające przechowywać ciekłe powietrze przez czas dłuższy. Wyliczanie lub opisywanie

tych licznych, a dość znanych prac z nowszych czasów nie wchodzi w zakres niniejszej rozprawy, nie mogę jednak pominąć odkrycia neonu, kryptonu i ksenonu dokonanego przez Sir W. Ramsaya i W. Traversa. Gazy te wyosobniono z ciekłego powietrza, a następnie otrzymano je również w stanie ciekłym i oznaczono ich stałe charakterystyczne.

W r. 1898 Dewar zbudował na zasadzie przyrządu Hampsona przyrząd jeszcze dotychczas nieopisany dokładnie, który pozwolił mu skroplić wodór w większych ilościach w stanie statycznym i oznaczyć jego temperaturę zestalenia. Przez skroplenie wodoru został zdobyty potężny środek oziębiający w celu otrzymywania temperatur najniższych, dochodzących do — 260° C. W. Travers zbudował również przyrząd do skraplania wodoru (w r. 1901) i opisał go bardzo dokładnie [1].

Dzięki subwencyi c. k. Ministerstwa Wyznań i Oświaty uzyskałem możność urządzenia w r. 1900 mojej, już nieco przestarzałej kryogenicznej pracowni w sposób odpowiadający wymaganiom nowoczesnym; wskutek tego mogłem również podjąć na nowo przerwane na pewien czas badania. Wynikiem doświadczeń dłużej trwających było oznaczenie temperatury inwersyi zjawiska Kelvina w wodorze (49) i zbudowanie nowych przyrządów do skraplania powietrza i wodoru (50) (51). Oba przyrządy do skraplania powietrza (50) polegają na zasadzie przyrządu Hampsona. Jeden z nich nadaje się do skraplania większych ilości powietrza i do tego celu używał go też Prof. A. Witkowski w swojej długoletniej, klasycznej pracy nad rozszerzalnością wodoru (54). Drugi zaś przyrząd całkiem niewielki i bardzo prostej budowy nadaje się do okazania skraplania powietrza podczas wykładu.

Oznaczenie temperatury inwersyi zjawiska Joulea i Kelvina w wodorze pozwoliło mi w roku 1902 uprościć przyrząd do skraplania wodoru (50) oraz znacznie zmniejszyć ilość ciekłego powietrza potrzebną do oziębiania przyrządu. W kilka miesięcy potem sporządziłem jeszcze prostszy przyrząd (51), który oddawał najlepsze usługi w tutejszym zakładzie chemicznym przez pięć lat następnych. Ten przyrząd jest przedstawiony w przekroju na tablicy IV.

Wodoru skroplonego w tym przyrządzie używano często w tu-

---

[1]) W. Travers. Phil. Mag. 1. p. 411. 1901

tejszym zakładzie chemicznym jako środka oziębiającego. Używał go mianowicie T. Estreicher w swojej pracy nad punktami topliwości tlenu i azotu (52), ja zaś używałem go przy oznaczaniu krytycznych punktów wodoru (53) i przy dalszych próbach skroplenia helu (56). W tej ostatniej pracy oziębiano zupełnie czysty hel ciekłym wodorem aż do — 259°, następnie ekspandowano z ciśnienia 180 atm. aż do ciśnienia atmosferycznego; nie można było przytem zauważyć ani śladu skroplenia lub zestalenia helu, aczkolwiek temperatura tegoż obliczona przy pomocy wzoru Laplace'a i Poissona, o ile przyjmiemy ściśle adiabatyczną ekspansyę, powinna była spaść aż do — 271° C = 2° abs.

Wiadomość o zestaleniu helu podana w najnowszym czasie przez Kamerlingh-Onnesa [1]), stojąca poniekąd w sprzeczności z mojemi ostatniemi doświadczeniami, nie została potwierdzona. Wiadomość tę prostuje prof. Kamerlingh-Onnes w ten sposób, że hel używany przez niego do doświadczeń był zanieczyszczony wodorem i, jak się zdaje, chodziło tu o pewne zjawisko rozpuszczalności stałego wodoru w gazowym helu [2]).

Przyczyna. która sprawia, że nie udało się dotychczas skroplić helu przez oziębianie i ekspansyę, leży prawdopodobnie w jego nizkiem ciśnieniu krytycznem. Dopóki ciśnienie helu jest wysokie, ekspansya odbywa się szybko; możemy więc przypuścić, że przebieg jej jest adiabatyczny; po opadnięciu jednak ciśnienia do kilku atm. przebieg ekspansyi jest powolniejszy, gdyż woda i rtęć, zamykające gaz, nie mogą ustępować dość szybko z naczynia przy otwarciu wentyla. Ponieważ zaś skroplenie gazu przez ekspansyę nie może nastąpić przedtem, zanim jego ciśnienie nie spadnie poniżej ciśnienia krytycznego, jak to wykazałem w doświadczeniach nad wodorem (34) (40) (41), przy nizkich zaś ciśnieniach ekspansya nie przebiega w sposób adiabatyczny, przeto skroplenie helu, w razie, jeżeli jego ciśnienie krytyczne jest nizkie, nastąpić nie może. Jeśli to moje przypuszczenie jest prawdziwe, przyspieszenie ekspansyi i pod nizkiemi ciśnieniami powinnoby ułatwić skroplenie się helu. Mam zamiar zająć się wkrótce próbami w tym właśnie kierunku.

[Podczas druku niniejszej rozprawy wykonałem takie doświad-

---

[1]) Chem. Zeitg. z 7 marca 1908. Nr. 20. str. 248.

[2]) Chem. Zeitg. 1908. Nr. 31. p. 396; Nature (London) vol. 77. p. 581. Nr 2008 (1908).

czenie, oziębiając hel do temperatury zestalenia się wodoru i poddając go szybkiej ekspansyi z ciśnienia 200 atm. w dużym przyrządzie Cailleteta, który odpowiednio zmieniłem w celu przyspieszenia ekspansyi. Nie spostrzegłem jednak i tym razem żadnego śladu skroplenia, zauważyłem natomiast, iż w pierwszej sekundzie po otwarciu wentyla ciśnienie helu spadało tylko do 6 atm. i że zniżało się do ciśnienia atmosferycznego dopiero po upływie dalszych pięciu sekund.

W roku 1906 zająłem się badaniem temperatur inwersyi zjawiska Joulea i Kelvina w powietrzu i azocie przy różnych ciśnieniach początkowych (58). Przy pomocy otrzymanej krzywej można było wykazać, że temperatura inwersyi jest funkcyą ciśnienia początkowego i że przebieg tej krzywej stoi w pewnym związku z warunkami skraplania się powietrza w przyrządach Lindego i Hampsona. Te oznaczenia temperatur inwersyi gazów (które dotychczas jeszcze nie mogły być ukończone) dały podstawę do teoretycznych rozważań i do badań nad równaniem van der Waalsa, podjętych przez A. W. Portera[1]) i J. D. Hamiltona Dicksona[2]).

Badania nad skropleniem gazów były prowadzone przezemnie w bardzo trudnych warunkach tak z powodu skromnych środków, którymi rozporządzałem, jak również dlatego, że Kraków nie jest miastem przemysłowem. Z tego względu oprócz zwykłych czynności doświadczalnych musiałem wykonywać własnoręcznie potrzebne przyrządy szklane oraz spełniać czynności, należące do maszynisty lub mechanika. Z biegiem czasu nabrałem też w robotach tych dość znacznej wprawy, która mi pozwoliła sporządzić w mojem laboratoryum opisane pod (50) przyrządy do skroplenia wodoru i powietrza, jak również przyrząd Tab. IV. Aczkolwiek zajęcia takie były utrudzające i zabierały wiele czasu, przecież miały one tę dobrą stronę, że różne zmiany w przyrządach, które okazywały się konieczne w ciągu doświadczeń, mogły być wykonane bez straty czasu i prawie bez kosztów na miejscu siłami laboratoryjnemi.

Od kilku lat tutejszy mechanik uniwersytecki W. Grodzicki sporządza według mojego wzoru w sposób bardzo staranny przy-

---

[1]) A. W. Porter. Phil. Mag. Ser. (6) 11. p. 554. 1906.

[2]) J. D. Hamilton Dickson: On the Joule-Kelvin Inversion Temperature and Olszewski's Experiment Phil. Mag. 1908.

rządy do skraplania wodoru i powietrza (Tab. IV.) i dostarczył ich około 20 sztuk różnym, przeważnie zagranicznym zakładom naukowym. Przyrząd ten może być użyty zarówno do skraplania powietrza i wodoru [1]), a połączony z średnim kompresorem (7 HP), daje około jednego litra tych gazów skroplonych na godzinę. Prof. E. L. Nichols z Cornell University, Ithaca, New-York, który sprowadził od Grodzickiego przed paru laty ten przyrząd, opowiadał mi, że używa go stale do skraplania powietrza i że w połączeniu z wielkim kompressorem (20 HP) otrzymuje na godzinę 2 do 3 litrów ciekłego powietrza. Prawdopodobnie używając większego kompressora, możnaby podwoić lub potroić także ilość ciekłego wodoru zapomocą tego małego przyrządu.

Przed paru laty zbudował Kamerlingh-Onnes [2]) w swojem laboratoryum przyrządy do skraplania wodoru, polegające na tej samej zasadzie Hampsona, które pozwalają mu otrzymywać 3—4 litrów ciekłego wodoru na godzinę a następnie używać go do różnych doświadczeń jako środka oziębiającego w celu otrzymania najniższych temperatur.

Rozpocząłem doświadczenia nad skraplaniem gazów jako niedoświadczony młodzieniec w roku 1869 bez żadnego kierownictwa i nadzoru (patrz wyżej) i prowadziłem je następnie przez długie lata. Wśród tego zdarzały się częstokroć niebezpieczne eksplozye jak n. p. eksplozya ciekłego ozonu, których nie można było nawet przewidzieć. Zastosowanym środkom ostrożności, a w większej mierze Opatrzności Boskiej zawdzięczam, że nie pociągnęły one za sobą żadnych nieszczęśliwych wypadków. Najniebezpieczniejsza była eksplozya dużego metalowego manometru na 300 atm., ważącego około 2 kg., która zdarzyła się w grudniu 1894 r. podczas pompowania tlenu przyrządem Natterera. Tlen ten miał służyć jako środek oziębiający do skraplania argonu przysłanego mi przez Sir W. Ramsaya. Ponieważ bezpośrednio przedtem skraplano etylen tym samym kompressorem, przeto wytworzyła się w nim mieszanina wybuchająca tlenu i etylenu, która podczas jej wydalania zapaliła się i spowodowała eksplozyę manometru. Szczątki manometru trafiły

---

[1]) W połączeniu z kompressorem do skraplania większej ilości wymienionych gazów, w połączeniu z flaszkami stalowemi do skraplania tych gazów podczas wykładu.

[2]) Kamerlingh-Onnes. Communications of the Leiden Laboratory. Nr. 94. 1906.

mnie z wielką siłą z blizka i tylko dzięki grubemu ubraniu, które przypadkowo miałem na sobie, nie spowodowały groźniejszych następstw prócz ośmiodniowej choroby, po której mogłem przystąpić do dalszych doświadczeń nad skraplaniem argonu.

W umieszczonej poniżej tabelce zestawiłem najważniejsze stałe gazów, jak stałe krytyczne, temperatury wrzenia i zestalenia, które zostały oznaczone w tutejszym zakładzie chemicznym przezemnie a po części także przez T. Estreichera, ówczesnego asystenta zakładu. Stałe znalezione przez T. Estreichera są zaznaczone gwiazdką: temperatury wrzenia i zestalenia wodoru znajdujące się w nawiasach są podane według pomiarów Traversa i Jaqueroda (1902).

Stałe gazowe

oznaczone w chemicznym Zakładzie Uniwersytetu w Krakowie.

Gaz	Temperat. krytyczna	Ciśnienie krytyczne w atm.	Temperat. wrzenia	Temperat. zestalenia	Rok doświadczenia
Wodor	—240·8°	13·4—15	(—252·6°)	(—258·9°)	1895 i 1905
Azot	—146°	35	—194·4°	—214°	1884—1885
Tlen	—118·8°	50·8	—181·4° —182·6°	—227°* (1905)	1885
Ozon	—109°	(w przybliżeniu)	—	—	1887
Powietrze . . .	—140°	39	—191·4°	—	1884
Argon	—121°	50·6	—187°	—189·6°	1895
Tlenek węgla . .	—139·5°	35·5	—190°	—207°	1884
Tlenek azotu . .	—93·5°	71·2	—153·6	—167°	1885
Metan	—81·8°	54·9	—164°	—185·8°	1885
Etan	+34°	50·2	—93°	—	1889
Propan	+97°	44	—45°	—	1889
Etylen	+10°	51·7	—102·5°	—169°	1884—1888
Chlor	—	—	—	—102°	1884
Chlorowodór . . .	—	—	—83·7°*	—111·1°*	1896
Bromowodór . . .	+91·3°*	—	—64·9°*	—87·9°*	1896
Jodowodór . . .	+150·7°*	—	—34·1°*	—50·8°*	1896
Fluorowodór . .	—	—	—	—92·3°	1886
Fosforowodór . .	—	—	—85°	—132·5°	1886
Arsenowodór . .	—	—	—55°	—113·5°	1884
Antymonowodór .	—	—	—18°	—91·5°	1886
Selenowodór . . .	+138°	91	—41°	—68°	1890
Siarkowodór . . .	+100°	88·7	—61·5°	—91°	1890

Oznaczenia stałych azotu, tlenku węgla i tlenu podał również Wróblewski (19) bezpośrednio po ich ogłoszeniu przezemnie; oznaczenia te zgadzają się dość dobrze z mojemi z wyjątkiem temperatur zestalenia azotu i tlenku węgla, które według Wróblewskiego są znacznie wyższe; trzeba przypisać tę różnicę ekstrapolacyi zastosowanej przy mierzeniu ich termoelementem. Moje oznaczenie temperatury wrzenia metanu potwierdził następnie w zupełności Moissan[1]); dla temperatury zestalenia metanu znalazł badacz wspomniany wartość bardzo zbliżoną do mojej (— 184⁰). Stałe metanu podane przez Wróblewskiego (14) okazują większe różnice z mojemi pomiarami.

Jako temperaturę zestalenia całkiem czystego azotu znaleźli Fischer i Alt[2]) oraz Estreicher (52) okrągło — 210·5⁰; różnicę z liczbą przezemnie znalezioną trzeba przypisać głównie zawartości nieznanego jeszcze podówczas argonu, który znajdował się w używanym przezemnie azocie atmosferycznym.

Pomiary stałych krytycznych tlenku azotu w r. 1885 (17) były połączone z wielkiemi trudnościami, ponieważ trzeba było podnosić temperaturę wrzenia etylenu używanego jako środka oziębiającego przez dodawanie eteru aż do — 93·5⁰ C. Pomiary wykonane przez Ladenburga i Krügela[3]) w r. 1899 dały o wiele wyższe temperatury wrzenia i zestalenia tego gazu (— 132·4⁰, względnie — 150⁰). Z tego powodu powtórzyłem obecnie te pomiary z tlenkiem azotu oczyszczonym przez destylacyę, przyczem jako średnią z kilku oznaczeń znalazłem następujące stałe krytyczne: temperatura krytyczna — 96⁰, ciśnienie krytyczne 64 atm. Te więc stałe krytyczne należy uważać za poprawione. Co się zaś tyczy temperatur wrzenia i zestalenia, także obecne oznaczenia potwierdziły moje pomiary z r. 1885. Ciekły tlenek azotu był w cienkich warstwach bezbarwny, w grubszych zaś niebieski lub zielonkowaty, co obserwowałem już w r. 1885 (17); barwa ta pochodzi jednak prawdopodobnie od zanieczyszczeń bezwodnikiem azotawym, którego i przez destylacyę oddalić nie można. W tutejszym zakładzie chemicznym p. K. Adwentowski zajęty jest od dłuższego czasu badaniem zachowywania się tlenku azotu w nizkich temperaturach

---

[1]) H. Moissan. C. R. **140**. 407. 1905.

[2]) Fischer und Alt. Sitz. Ber. Münch. Akad. 32. 113. (1902).

[3]) Landenburg und Krügel. Ber. chem. Ges. 1899. p. 1818.

i prawdopodobnie będzie mógł ogłosić już wkrótce wyniki swych doświadczeń.

Chronologiczny spis prac

dotyczących skroplenia gazów a wykonanych w Krakowie od r. 1883—1906.

1) S. Wróblewski et K. Olszewski. Sur la liquéfaction de l'oxygène et de l'azote et sur la solidification du sulfure de carbone et de l'alcool. C. R. Séance du 16 Avril 1883. **96.** 1140—1142.

2) — — Sur la liquéfaction de l'azote. C. R. Séance du 23 Avril 1883. **96.** 1225—1226.

3) S. v. Wróblewski und K. Olszewski. Über die Verflüssigung des Sauerstoffs, Stickstoffs und Kohlenoxyds. Ann. Phys. Chem. **20.** 243—257. 1883.
Tosamo po francusku: Annales de Chim. et de Phys. Ser. 6. **1.** 112—128. 1884.

4) S. Wróblewski. Sur la densité de l'oxygène liquide. C. R. **97.** 166. 1883.

5) — Sur la température critique et la pression critique de l'oxygène. C. R. **97.** 309. 1883.

6) — Sur la température qu'on obtient à l'aide de l'oxygène bouillant et sur la solidification de l'azote. C. R. **97.** 1553. 1883.

7) — Sur la liquéfaction de l'hydrogène. C. R. Séance du 11 Février 1884. **98.** 304—306.

8) K. Olszewski. Essais de liquéfaction de l'hydrogène. C. R. Séance du 11 Février 1884. **98.** 365—368.

9) — Bestimmung der Dichte und des Ausdehnungskoëffizienten des flüssigen Sauerstoffes. Anzeiger d. Akad. d. Wissensch. in Wien, Jahrg. 1884. 72.

10) — Bestimmung der Erstarrungstemperatur einiger Gase und Flüssigkeiten. Ibidem, Jahrg. 1884. 74.
Tosamo: Monatshefte der Chemie, **5.** 127. 1884.

11) — Nouveaux essais de liquéfaction de l'hydrogène. Solidification et pression critique de l'azote. C. R. Séance du 7 Avril 1884. **98.** 913—915.

12) S. Wróblewski. Sur la température d'ébullition de l'oxygène, de l'air, de l'azote et de l'oxyde de carbone sous la pression atmosphérique. C. R. Séance du 21 Avril 1884. **98.** 982–985.
13) K. Olszewski. Température et pression critique de l'azote. Température d'ébullition de l'azote et de l'éthylène sous des faibles pressions. C. R. Séance du 15 Juillet 1884. **99.** 133—136.
14) S. Wróblewski. Sur les propriétés du gaz des marais liquide et sur son emploi comme réfrigérant. C. R. Séance du 21 Juillet 1884. **99.** 136—137.
15) K. Olszewski. Température et pression critique de l'air. Relation entre la température de l'air et la pression de l'évaporation. C. R. Séance du 28 Juillet 1884. **99.** 184—186.
— Relations entre les températures et les pressions du protoxyde de carbone liquide. C. R. Séance du 27 Octobre 1884. **99.** 706—707.
16) — Température de solidification de l'azote et du protoxyde de carbone; relation entre la température et la pression de l'oxygène liquide. C. R. Séance du 9 Février 1885. **100.** 350—353.
17) — Liquéfaction et solidification du formène et du deutoxyde d'azote. C. R. **100.** 940—943. 1885.
18) — Sur la production des plus basses températures. C. R. **101.** 238. 1885.
19) S. v. Wróblewski. Über den Gebrauch des siedenden Sauerstoffs, Stickstoffs, Kohlenoxyds, sowie der atmosphärischen Luft als Kältemittel. Sitzungsber. d. kais. Akad. in Wien. **91.** 667. 1885.
20) K. Olszewski. Über den Gebrauch des siedenden Sauerstoffs, Stickstoffs, Kohlenoxyds sowie der atm. Luft als Kältemittel. Wahrung der Priorität. Anz. der kais. Akad. d. Wiss. in Wien Nr. XIV. Sitzung vom 11. Juni 1885. 129. Monatshefte f. Chemie. **6.** 493. 1885.
21) — Verflüssigung und Erstarrung des Antimonwasserstoffs. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss. in Wien. II. Abteil. **94.** Juli 1886. 209—212.
22) — Bestimmung des Siedepunktes des Ozons und der Erstarrungstemperatur des Äthylens. Sitzungsber. der Akad. d. Wiss. in Wien. II. Abteil. **95.** 253—256. 1887.

23) K. Olszewski. Über das Absorptionsspektrum des flüssigen Sauerstoffs und der verflüssigten Luft. Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. in Wien. II. Abteil. **95.** 257—261. 1887.
24) — Über die Dichte des flüssigen Methans sowie des verflüssigten Sauerstoffs und Stickstoffs. Ann. d. Phys. und Chem. **31.** 58—74, 1887.
25) S. v. Wróblewski. Die Zusammendrückbarkeit des Wasserstoffs. Sitzungsber. d. Ak. d. Wiss. in Wien. **97.** Abteil. IIa. 1321. 1888.
26) K. Olszewski. Sur l'éthane et le propane liquides. Bull. Intern. Acad. Crac. 1889. Heft 1. 27.
27) — Appareil pour liquéfier et solidifier les gaz appelés permanents et pour étudier leur spectre d'absorption. Bull. Intern. Acad. Crac. 1889. Heft 1. 28.
28) K. Krzyżanowski. Sur la liquéfaction et la solidification de l'hydrogène dans les expériences de M. Pictet. Bull. Intern. Acad. Crac. 1889. Heft 1. 28. Wyciąg z rozprawy polskiej (Rozprawy Wydziału matem. przyr. Akad. Umiej. w Krakowie. **20.** 1—11. 1899)
29) K. Olszewski. Sur les propriétés physiques de l'acide sélenhydrique soumis à une basse température et à la pression. Bull. Intern. Acad. Crac. 1890. 57.
30) — Transvasement de l'oxygène liquide. Bull. Intern. Ac. Crac. 1890. 176.
31) — Über das Absorptionsspektrum und über die Farbe des flüssigen Sauerstoffes. Bullet. Internat. Academ. Cracov. 1891. 44.
32) A. Witkowski. Sur la dilatation et la compressibilité de l'air atmosphérique. Bull. Intern. Acad. Crac. 1891, 181.
33) — Thermomètre électrique pour les basses températures. Bull. Intern. Acad. Crac. 1891. 188.
34) K. Olszewski. Über den kritischen Druck des Wasserstoffes. Bull. Intern. Acad. Crac. 1891, 192.
35) K. Olszewski et A. Witkowski. Propriétés optiques de l'oxygène liquide. Bull. Intern. Acad. Crac. 1892, 340.
36) — — Sur la dispersion de la lumière dans l'oxygène liquide. Bull. Intern. Acad. Crac. 1894, 245.

37) K. Olszewski. Liquefaction and solidification of Argon. Phil. Trans. Roy. Soc. London. Vol. **186.** 253. 1895.
Tosamo po niemiecku: Z. phys. Chem. **16.** 380. 1895.
38) L. Natanson. Sur la température critique de l'hydrogène. Bull. Intern. Acad. Crac. 1895, 93.
Tosamo: Journal de Physique 4. 219. 1895 oraz Phil. Mag. **40.** 272. 1895.
39) — Sur la détente adiabatique au voisinage du point critique. Bull. Intern. Acad. Crac. 1895. 130.
Tosamo: Journal de Physique **4.** 305. 1895 oraz Phil. Mag. **40.** 276. 1895.
40) K. Olszewski. Liquefaction of gases. Phil. Mag. **39.** 188—212. 1895. Rozprawa zawiera krótki przegląd prac autora nad skropleniem gazów aż do r. 1894.
41) — Bestimmung der kritischen und der Siedetemperatur des Wasserstoffes. Bull. Intern. Acad. Crac. 1895. 192
Tosamo po angielsku: Phil. Mag. **40.** 202. 1895.
42) T. Estreicher. Über die Sättigungsdrucke des Sauerstoffs. Bull. Intern. Acad. Crac. 1895. 204.
Tosamo po angielsku: Phil. Mag. **40.** 454. 1895.
43) A. Witkowski. Propriétés thermodynamiques de l'air atmosphérique. Bull. Intern. Acad. Crac. 1895. 290.
Tosamo po angielsku: Phil. Mag. **41.** u. **42.**
44) K. Olszewski. Ein Versuch, das Helium zu verflüssigen. Bull. Acad. Crac. 1896. 297.
Tosamo: Ann. d. Phys. **59.** 184.
45) T. Estreicher. Verhalten der Halogenwasserstoffe in tiefen Temperaturen. Bull. Intern. Acad. Crac. 1896. 325.
Tosamo: Zeitschr. phys. Chem. **20.** 605. 1896.
46) — Das kryogenische Laboratorium in Krakau. Zeitschr. für kompr. und flüssige Gase. Jahrg. **1.** 128, 1897.
47) A. Witkowski. Sur le refroidissement de l'air par détente irréversible. Bull. Intern. Acad. Crac. 1898, 282.
48) K. Olszewski. Reindarstellung des Antimonwasserstoffs. Ber. d. deutschen chem. Ges. **34.**
49) — Bestimmung der Inversionstemperatur der Kelvinschen Erscheinung für Wasserstoff. Bull. Intern. Académ. Crac. 1901. 453.
Tosamo: Ann. d. Phys. **7.** 818. 1902.

Tosamo po angielsku: Phil. Mag. **3.** 535.
50) K. Olszewski. Apparate zur Verflüssigung von Luft und Wasserstoff. Bull. Intern. Acad. Crac. 1902, 619.
Tosamo: Ann. d. Phys. **10.** 768. 1903.
Tosamo po francusku: Ann. de Chim. et de Phys. **29.** 7 Serie, 1902.
51) — Ein neuer Apparat zur Verflüssigung des Wasserstoffs. Bull. Intern. Acad. Crac. 1903. 241.
Tosamo: Ann. d. Phys. **12.** 196. 1903.
Tosamo po francusku: Ann. de Chim. et de Phys. **29.** 7. Serie. 1903.
52) T. Estreicher. Über die Schmelzpunkte von Sauerstoff und Stickstoff. Bull. Intern. Acad. Crac. 1903, 831.
53) — Über die Verdampfungswärme von Sauerstoff und Schwefeldioxyd. Bull. Intern. Acad. Crac. 1904, 183.
Tosamo: Zeitschr. f. phys. Chemie **49.** 597.
54) A. Witkowski. Sur la dilatation de l'hydrogène. Bull. Intern. Acad. Crac. 1905, 305.
55) K. Olszewski. Ein Beitrag zur Bestimmung des kritischen Punktes des Wasserstoffs. Bull. Intern. Ac. Crac. 1905, 400.
Tosamo: Ann. d. Phys. **17.** 986. 1905.
56) — Weitere Versuche, das Helium zu verflüssigen. Bull. Intern. Acad. Crac. 1905, 408.
Tosamo: Ann. d. Phys. **17.** 994. 1905.
57) — Zur Geschichte der Verflüssigung der Gase. Zeitschr. für kompr. u. flüssige Gase. Jahrg. IX, 95. (1. Teil.) Jahrg. IX, 159. (Schluß).
58) — Inversionstemperatur der Joule-Kelvinschen Erscheinung für Luft und Stickstoff. Bull. Intern. Acad. Crac. 1906. 792.
Tosamo po angielsku: Phil. Mag. for June 1907, 722.

Przeważna część powyższych prac została ogłoszona także w języku polskim w Rozpr. Wydz. mat. przyr. Akademii Um. w Krakowie.

Kraków, 3 maja 1908.

Objaśnienie tablic.

Tab. II. (Przyrząd do skraplania gazów t. zw. doskonałych, zbudowany przez K. Olszewskiego w r. 1884).

a) Żelazna flaszka przyrządu Natterera, napełniona ciekłym etylenem, otoczona mieszaniną ziębiącą z lodu i soli kuchennej.
b) Chłodnica napełniona mieszaniną ziębiącą Thiloriera.
c) Termometr wodorowy.
d) Zbiornik szklany na ciekły etylen.
e) Grubościenna rurka szklana do skraplania gazów t. zw. doskonałych.
f) Żelazna flaszka Natterera napełniona tlenem pod ciśnieniem około 60 atm. lub innym gazem przeznaczonym do skroplenia.
g) Rurka metalowa do połączenia przyrządu z pompą ssącą.

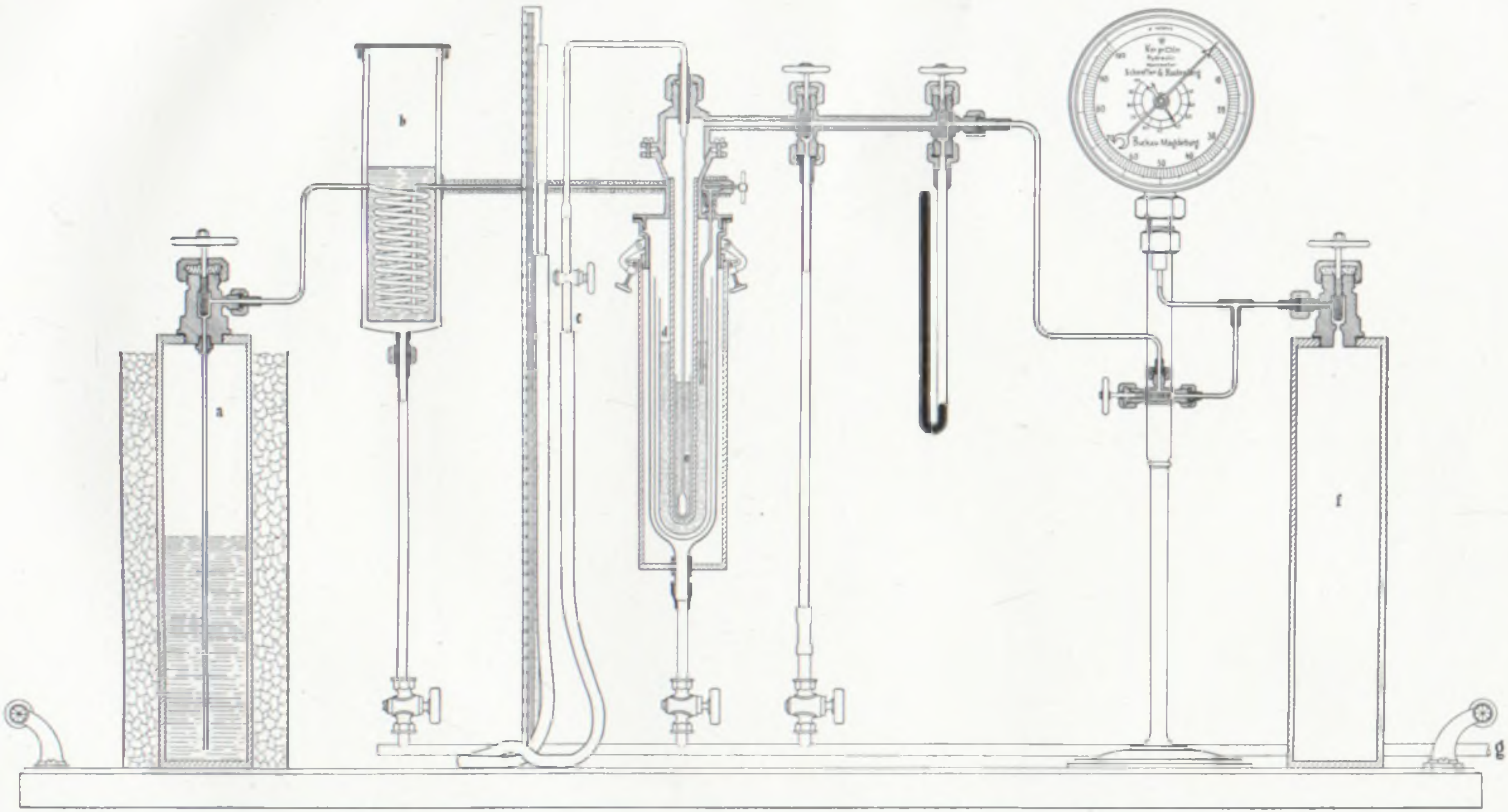
Bliższy opis przyrządu znajduje się w „Wiedemanns Ann. d. Phys. und Chemie Bd. XXXI. p. 58—74, 1887.

Tab. III. (Przyrząd do skraplania większych ilości tlenu, zbudowany przez K. Olszewskiego w r. 1890).

a) Flaszka stalowa pojemności 10 litrów, zawierająca tlen pod ciśnieniem 100 atm.
b) Mała flaszka stalowa z wodorem pod ciśnieniem, któryto gaz przy pomiarach nizkich temperatur przepuszczano przez ciekły tlen.
c) Naczynie szklane na ciekły etylen.
d) Cylinder stalowy do skraplania tlenu.
e) Naczynie szklane na ciekły tlen pod ciśnieniem atmosferycznem.
f) Termometr wodorowy.
g) Chłodnica z mieszaniną Thiloriera.
h) Cylinder stalowy pojemności 3 litrów z ciekłym etylenem.
i k) Rury metalowe, łączące przyrząd z pompami ssącemi.

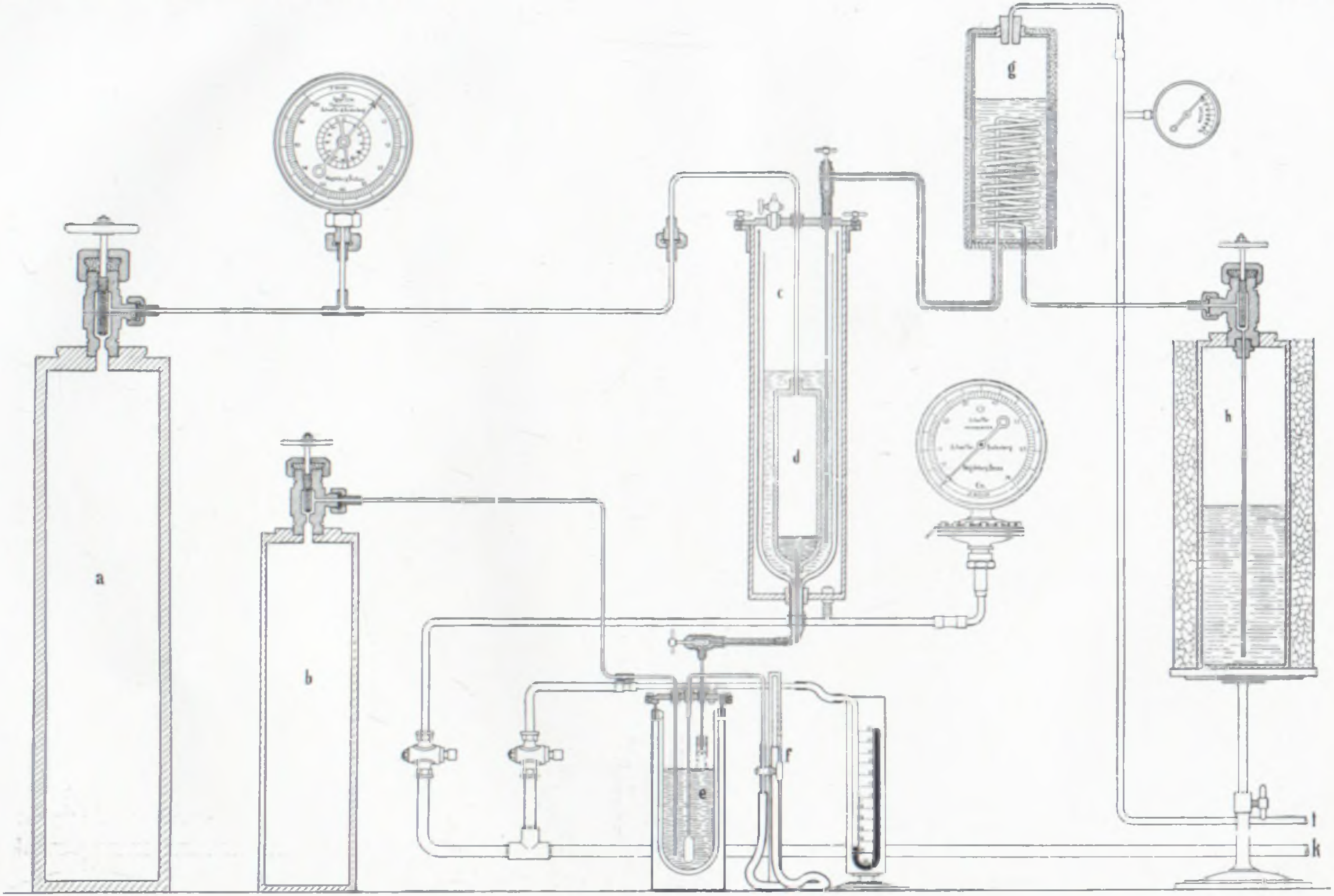
Tab. IV. (Przyrząd do skraplania większych ilości wodoru i powietrza zbudowany przez K. Olszewskiego w r. 1902).

a) Rury miedziane do połączenia przyrządu z kompressorem i z oczyszczaczem.
b b) Regenerator zimna.
b d) Chłodnica na ciekłe powietrze (przy skraplaniu wodoru).
d d) Skraplacz.
e) Wentyl ekspansyjny.
f) Pręt od wentylu ekspansyjnego.
g) Rura, służąca do wlewania ciekłego powietrza (przy skraplaniu wodoru).



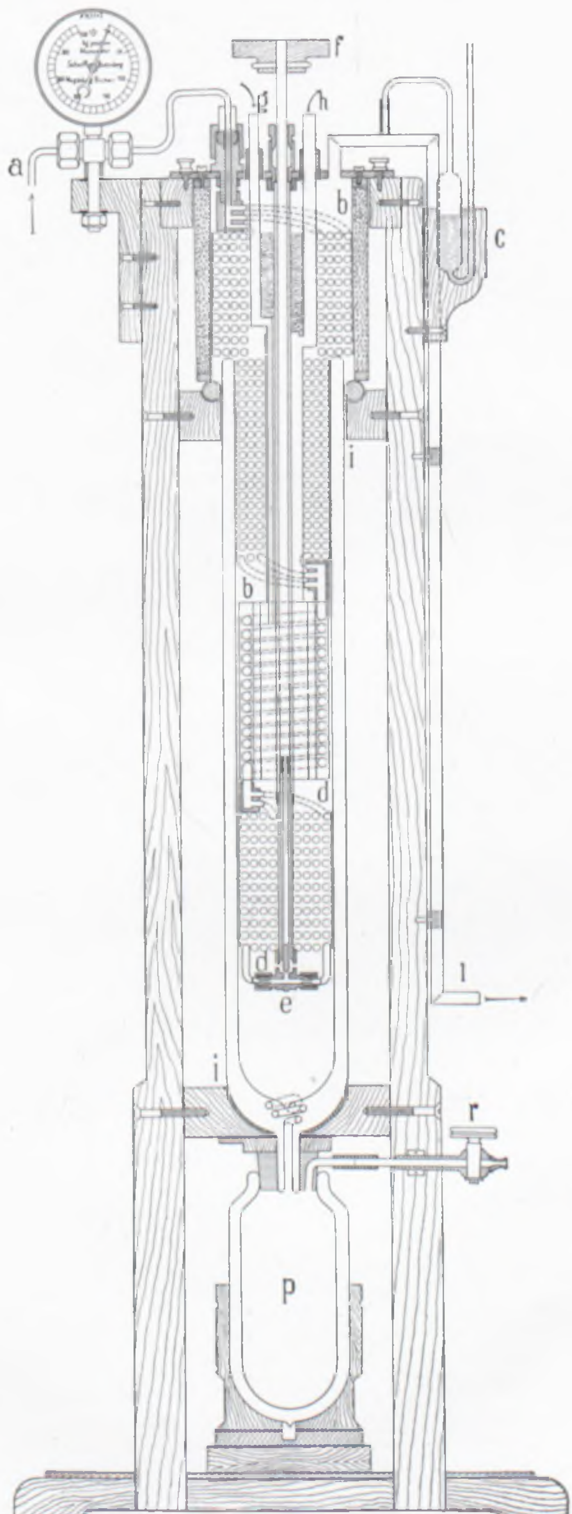
K. Olszewski.

DRUKARNIA UNIWERSYTETU JAGIELLOŃSKIEGO W KRAKOWIE



K. Olszewski.

DRUKARNIA UNIWERSYTETU JAGIELLOŃSKIEGO W KRAKOWIE



K. Olszewski.

DRUKARNIA UNIWERSYTETU JAGIELLOŃSKIEGO W KRAKOWIE.

h) Rura, którą uchodzi powietrze, parujące z chłodnicy.

i i) Próżnica częściowo wysrebrzona.

l) Rurka mosiężna, którą uchodzi powietrze względnie wodór podczas ekspansyi.

e) Manometr glicerynowy, służący do regulowania ekspansyi.

p) Próżnica posrebrzona na ciekły wodór.

r) Kurek, służący do odpuszczania ciekłego wodoru z *e* do próżnicy *p*.